

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Учебно-методическое пособие
для студентов заочной формы обучения специальности
1-47 02 01 «Технология полиграфических производств»**

Минск БГТУ 2006

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

**Учебно-методическое пособие
для студентов заочной формы обучения специальности
1-47 02 01 «Технология полиграфических производств»**

Минск 2006

УДК 621.357(075.8)

ББК 35.35я73

П 75

Рассмотрено и рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители:

М. С. Капица, Н. П. Иванова

Рецензенты:

доктор химических наук профессор кафедры физической
и коллоидной химии БГТУ *Л. А. Баширов*;

доктор химических наук профессор кафедры товароведения
и потребительских товаров БГЭУ *Н. П. Матвейко*

Прикладная электрохимия : учеб.-метод. пособие для
П 75 студентов заочной формы обучения специальности 1-47 02 01
«Технология полиграфических производств» / сост. М. С. Капи-
ца, Н. П. Иванова. – Мн. : БГТУ, 2006. – 56 с.

ISBN 985-434-614-5.

Учебно-методическое пособие содержит основные понятия и зависимости по теоретическим основам электрохимии, технологии электрохимических процессов, материалы по основам гальванических процессов, используемых в полиграфии. В состав пособия включены задания к контрольной работе.

Предназначено для использования студентами заочной формы обучения специальности 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств».

УДК 621.357(075.8)

ББК 35.35я73

ISBN 985-434-614-5

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2006

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебно-методическое пособие составлено в соответствии с программой курса «Электрохимия в полиграфических процессах» для студентов заочного отделения специальности 1-47 02 01 «Технология полиграфических производств».

В процессе изучения данного курса студент должен подготовить контрольную работу, выполнить лабораторные работы и сдать экзамен.

Курс «Электрохимия в полиграфических процессах» можно назвать одной из дисциплин, формирующих у студентов базовые сведения по технологии полиграфического производства. Цель данного курса – изучение основ электрохимической технологии применительно к процессам полиграфического производства. Задачей данного курса является изучение теоретических основ и технологии электрохимических процессов, а также электрохимических методов исследования характеристик печатных форм и их элементов.

Методическое пособие состоит из трех частей: теоретических основ электрохимии, технологии электрохимических процессов и заданий к контрольной работе. В первой теоретической части лаконично изложен материал по основам электрохимии в доступной форме.

Во второй теоретической части изложен материал по основам гальванических процессов, используемых в полиграфии. В ней рассмотрено влияние основных технологических параметров конкретных процессов на структурно-механические свойства покрытий.

Контрольная работа содержит четыре теоретических вопроса и четыре задачи по основным разделам курса. В учебно-методическом пособии приведены примеры решения задач, что облегчает самостоятельную работу студентов.

ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

Раздел 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

1.1. Равновесные электрохимические системы

Возникновение разности потенциалов на границе раздела фаз металл – раствор. Равновесный потенциал. Стандартный потенциал. Электрохимический ряд напряжений.

1.2. Электродная поляризация

Изменение потенциала электрода под влиянием внешнего тока. Поляризуемость электрода. Скорость электрохимической реакции и скорость электродного процесса. Плотность тока как характеристика скорости процесса.

Анодная и катодная поляризации. Их роль в электрохимических процессах.

1.3. Законы электролиза

Использование законов Фарадея для количественного описания электрохимических процессов. Выход металла по току. Кулонометрия. Расчет основных технологических параметров, таких как продолжительность процесса, толщина покрытия, скорость процесса, выход по току.

1.4. Кинетика электродных процессов

Стадии электрохимического процесса. Понятие о лимитирующей стадии.

Диффузионная кинетика. Концентрационная поляризация. Предельный ток диффузии ионов. Качество металлических покрытий, полученных в условиях диффузионных ограничений. Возможности интенсификации электрохимических процессов в условиях замедленности стадии доставки.

Электрохимическая поляризация (перенапряжение). Электрохимическая кинетика. Зависимость скорости электрохимического процесса от величины энергии активации. Уравнение замедленного разряда. Возможности интенсификации электрохимических процессов в условиях замедленного разряда.

Электрокристаллизация металлов. Кристаллизационное перенапряжение. Закономерности процессов возникновения и роста зароды-

шей кристаллов при электроосаждении металлов. Связь между структурными характеристиками металлопокрытий и величиной катодной поляризации.

1.5. Структурные и физико-механические свойства металлопокрытий

Влияние структуры электроосажденного металла на его физико-механические свойства.

Влияние условий электролиза на структурные характеристики электроосажденных металлов. Возможности изменения кристаллической структуры под влиянием добавок ПАВ. Блескообразующие и выравнивающие ПАВ. Механизм образования блестящих, сглаженных гальваноотложений. Влияние режима электролиза и состава электролита на структуру электроосажденных металлов.

1.6. Равномерность распределения плотности тока и осаждаемого металла в электрохимических процессах

Влияние равномерности распределения тока и металла на качество печатной формы и ее характеристики.

Первичное и фактическое распределение тока. Распределение металла. Факторы, определяющие равномерность распределения тока и металла по поверхности электрода.

Рассеивающая способность электролита. Способы ее увеличения. Методы измерения рассеивающей способности.

Раздел 2. ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Электролитическое осаждение меди

Область применения процессов в технологии изготовления печатных форм (офсет, глубокая печать, гальваностереотипы).

Закономерности процессов электроосаждения меди в кислых и комплексных электролитах. Принципы построения компонентного состава электролитов. Способы интенсификации процесса электроосаждения меди. Возможности регулирования структурных и физико-механических характеристик медных осадков.

Требования, предъявляемые к электролиту меднения при изготовлении формных цилиндров глубокой печати. Возможности исклю-

чения операции механической полировки формных цилиндров путем осаждения блестящих, сглаженных осадков меди.

Требования, предъявляемые к электролитам меднения и свойствам медных покрытий при изготовлении офсетных форм. Особенности гальванического меднения офсетных пластин из алюминия и стали. Возможность прямого меднения офсетных пластин из углеродистой стали.

Требования, предъявляемые к электролитам меднения при изготовлении гальваностереотипов. Возможность интенсификации процесса меднения путем использования скоростных электролитов (борфторидного и кремнийфторидного).

2.2. Электроосаждение олова

Технико-экономические преимущества процесса электролитического лужения при изготовлении гальваностереотипов.

Закономерности процесса электроосаждения олова в кислых электролитах. Принципы построения компонентного состава электролита. Влияние ПАВ на структуру оловянных покрытий.

2.3. Электроосаждение хрома

Область применения процессов хромирования при изготовлении печатных форм офсетной, глубокой и высокой печати.

Закономерности процесса электроосаждения хрома. Принципы построения компонентного состава электролита. Особенности катодного и анодного процессов. Влияние условий электроосаждения на микроструктуру, молекулярно-поверхностные и физико-механические свойства хромовых покрытий.

Требования, предъявляемые к электролитам хромирования при изготовлении печатных форм различных видов печати. Особенности процесса хромирования стереотипов и клише.

2.4. Электроосаждение никеля

Область использования процесса электролитического никелирования при изготовлении печатных форм (офсет, высокая печать, глубокая печать).

Закономерности процесса электроосаждения никеля. Принципы построения компонентного состава электролита. Возможности регулирования структурно-механических свойств осадков никеля путем изменения условий электролиза.

Требования, предъявляемые к электролитам никелирования при наращивании основы пробельных элементов форм офсетной печати,

форм высокой печати. Влияние условий электроосаждения на твердость и износоустойчивость никелевых покрытий.

Использование сульфаминовых электролитов при изготовлении гальваностереотипов.

2.5. Процессы анодной обработки металлов в технологии формного производства

Использование процесса оксидирования алюминия при изготовлении моно- и биметаллических форм офсетной печати.

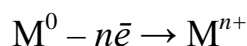
Механизм процесса анодного оксидирования алюминия. Влияние условий электролиза на толщину и физико-механические свойства оксидных пленок.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

1.1. Равновесные электрохимические системы.

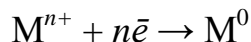
Двойной электрический слой

При погружении металлического электрода в раствор электролита, содержащий ионы этого же металла, протекает процесс взаимодействия, заключающийся в переходе катионов из металла в раствор и обратно. Результирующее направление перехода определяется соотношением электрохимических потенциалов катионов в металле $\mu^{(м)}$ и в растворе $\mu^{(р)}$. Если $\mu^{(м)} > \mu^{(р)}$, катионы переходят из металла в раствор (*реакция окисления*, или анодная реакция):



При этом поверхность металла заряжается отрицательно, а прилегающий к ней слой раствора приобретает избыточный положительный заряд.

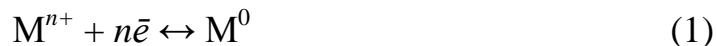
Если $\mu^{(м)} < \mu^{(р)}$, катионы переходят из раствора в металл (*реакция восстановления*, или катодная реакция):



В этом случае поверхность металла заряжается положительно, а раствор вблизи электрода получает отрицательный заряд.

Постепенное накопление зарядов на границе раздела фаз приводит к выравниванию электрохимических потенциалов катионов в этих фазах.

Когда $\mu^{(м)} = \mu^{(р)}$, в системе устанавливается динамическое равновесие, при котором прямой переход катионов, например из раствора на металл, продолжается, но одновременно с той же скоростью происходит обратный переход катионов (из металла в раствор):



Заряженная поверхность металла притягивает из раствора ионы противоположного знака и отталкивает одноименно заряженные. Таким образом, в прилегающем к электроду слое раствора появляется избыток ионов со знаком, противоположным знаку заряда металла.

Этот слой вместе с заряженной поверхностью металла образует на границе раздела фаз двойной электрический слой.

Строение двойного электрического слоя (ДЭС) определяется соотношением сил электростатического притяжения ионов, зависящих от плотности заряда на поверхности металла, специфической (некулоновской) адсорбции и теплового движения ионов, которые стремятся равномерно распределиться во всем объеме жидкой фазы. В результате слой противоионов ДЭС состоит из двух частей: адсорбционного (плотного) слоя и диффузного слоя.

Адсорбционный слой противоионов примыкает непосредственно к поверхности металла благодаря электростатическим силам и специфическому взаимодействию. Толщина слоя примерно равна радиусу гидратированных ионов, его составляющих (10^{-10} м). Остальные ионы располагаются в диффузной части двойного слоя. Здесь их избыточная концентрация постепенно убывает с расстоянием, достигая концентрации, свойственной раствору в целом (толщина диффузной части 10^{-9} – 10^{-6} м).

На границе раздела фаз металл – раствор возникает разность электрических потенциалов, называемая *абсолютным скачком потенциала*. Его нельзя определить экспериментальным методом. Однако можно измерить относительные величины электродных потенциалов, т. е. электродвижущую силу (ЭДС) гальванического элемента (ГЭ), составленного из данного электрода и *стандартного водородного электрода* (СВЭ), электродный потенциал которого при всех температурах условно принимается равным нулю: $E^0_{2H^+/H_2} = 0$. СВЭ представляет собой платиновую пластинку, опущенную в раствор, в котором активность ионов H^+ равна единице. Через раствор пропускают водород под давлением 1 атм. ($1,013 \cdot 10^5$ Па).

В схеме гальванического элемента принято записывать СВЭ слева, исследуемый электрод – справа. Стандартные потенциалы E^0_p всех электродов получены путем создания ГЭ из СВЭ и исследуемого электрода при активностях всех участников электродного процесса, равных единице, $T = 298$ К.

При других активностях и температурах величина электродного потенциала E_p электрода определяется по уравнению Нернста

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a, \quad (2)$$

где R – газовая постоянная, 8,314 Дж/К; T – температура, К; n – количество моль-эквивалентов металла, принимающего участие в реакции (оно равно числу моль электронов, участвующих в реакции); F – постоянная Фарадея, 96 500 Кл/моль; a – активность ионов металла в растворе.

Для оценочных расчетов в уравнении (2) можно использовать концентрацию

$$E_p = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C = E^0 + 0,059 \lg C, \quad (2a)$$

где E^0 – стандартный потенциал, т. е. равновесный потенциал, измеренный при концентрации ионов металла $C = 1$ моль/л; C – концентрация этих ионов, моль/л.

Ряд стандартных потенциалов различных металлов, расположенных в порядке возрастания их величин, называется *электрохимическим рядом напряжений* (табл. 1). В соответствии с принятой системой знаков чем отрицательнее потенциал, тем легче (т. е. с меньшей затратой энергии) осуществляется процесс окисления. Наоборот, чем положительнее потенциал, тем легче происходит процесс восстановления. Отсюда следует несколько важных для практики выводов.

1. Электроотрицательные металлы восстанавливают катионы электроположительных металлов в растворах солей:



2. Если в растворе имеется несколько видов ионов, то на электроде будет протекать тот процесс, осуществление которого сопряжено с минимальной затратой энергии. Это означает, что на катоде при электролизе будут восстанавливаться катионы, имеющие в данных условиях наибольший электродный потенциал. Напротив, на аноде будут окисляться восстановленные формы тех веществ, чей потенциал наиболее отрицателен.

Рассматривая катодные процессы, имеющие место при электролизе водных растворов солей, необходимо сопоставить между собой электродные потенциалы всех электрохимических процессов, в которых участвуют катионы и молекулы, составляющие электролит, в том числе катионы водорода и молекулы воды.

Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C

Электродная реакция	E^0 , В
$K^+ + e^- \leftrightarrow K^0$	-2,931
$Na^+ + e^- \leftrightarrow Na^0$	-2,710
$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al^0$	-1,662
$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2(r) + 2OH^-$ (pH = 14)	-0,828
$Zn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn^0$	-0,762
$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr^0$	-0,744
$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe^0$	-0,447
$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni^0$	-0,257
$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb^0$	-0,126
$Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn^0$	-0,138
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$ (pH = 0,0)	-0,000
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$	0,342
$Cu^+ + e^- \leftrightarrow Cu^0$	0,521
$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag^0$	0,800
$O_2(r) + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$	0,401
$O_2(r) + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1,229
$Cl_2(r) + 2e^- \leftrightarrow 2Cl^-$	1,358
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	2,010

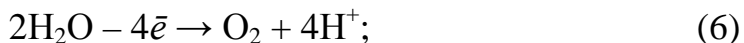
Потенциал водородного электрода рассчитывают по уравнению Нернста

$$E_{p, H} = E^0 + \frac{2,3RT}{nF} \lg C_{H^+} = -0,059pH \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что для нейтральных растворов (pH = 7,0) равновесный электродный потенциал водородного электрода равен -0,413 В. Если в растворе имеется катион металла, потенциал которого намного больше -0,413 В, катодный процесс будет заключаться в восстановлении именно этого металла. Если $E_{p, м} \ll E_{p, H}$, на катоде будут восстанавливаться молекулы воды. Наконец, при $E_{p, м} \approx E_{p, H}$ на катоде возможно совместное выделение металла и водорода, причем соотношение скоростей этих процессов будет зависеть от конкретных условий электролиза (см. подраздел 1.5).

3. При рассмотрении анодных реакций следует помнить о возможности окисления в процессе электролиза материала анода. В связи с этим различают электролиз с инертными и активными растворимыми анодами. *Инертным* называют анод, материал которого не окисляется в ходе электролиза (графит, уголь, платина).

За. На инертном аноде при электролизе водных растворов щелочей, кислородсодержащих кислот и их солей происходит электрохимическое выделение кислорода за счет окисления молекул воды (нейтральные или кислые среды) или анионов гидроксида (щелочные растворы):



Окисление анионов кислоты (например, SO_4^{2-}) не происходит, так как требует очень высоких потенциалов (см. табл. 1), более 2,010 В.

При электролизе водных растворов бескислородных кислот и их солей (например, HCl) на аноде не выделяется кислород, а происходит окисление кислотного остатка (для HCl , Cl^- с образованием газообразного хлора). Такое несоответствие ряду напряжений объясняется тем, что перенапряжение процесса выделения O_2 значительно превышает перенапряжение выделения хлора.



Зб. В случае активного растворения анода количество конкурирующих анодных реакций возрастает до трех:

- а) анодное выделение кислорода;
- б) окисление аниона электролита;
- в) окисление металла анода.

Из этих процессов будет идти тот, который энергетически наиболее выгоден. Если в ряду напряжений металл анода имеет более электроотрицательный потенциал, чем потенциалы конкурирующих анодных процессов, то будет наблюдаться анодное растворение металла. В противном случае на аноде будет выделяться кислород или разряжаться анион электролита.

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 18–24.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1979. – С. 279–298.
3. Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. – СПб.: Политехника, 1993. – С. 4–19.
4. Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. – Мн.: Современная школа, 2005. – 608 с.

1.2. Электродная поляризация

Если через электрохимическую цепь, состоящую из двух металлических электродов и раствора электролита, пропустить ток от внешнего источника, то потенциалы обоих электродов сместятся в противоположные стороны от их равновесных значений.

Электрод, который при электролизе подключен к положительному полюсу источника тока и на котором протекает процесс окисления, является *анодом*. Электрод, который при электролизе подключен к отрицательному полюсу источника и на котором протекает процесс восстановления, – *катодом*. Под действием источника тока электроны во внешней цепи перемещаются с анода на катод.

Недостаток электронов на аноде смещает его потенциал в положительном направлении от E_p ($E_a > E_p$) и обуславливает протекание на нем процесса окисления (анодного процесса)



Например, в случае активного растворимого анода



Избыток электронов на катоде сдвигает его потенциал в более отрицательную сторону, чем E_p ($E_k < E_p$), и обуславливает протекание на нем процесса восстановления (катодного процесса)



Например, если электролитом служит соль металла, то катодный процесс



Чем больше ток, проходящий через систему от внешнего источника, тем сильнее E_k и E_a отличаются от своих равновесных значений.

Смещение потенциала электрода от его равновесного значения при данной величине тока называется *электродной поляризацией* (ΔE).

Различают *анодную* (ΔE_a) и *катодную* (ΔE_k) поляризации:

$$\Delta E_a = E_a - E_p > 0; \quad (13)$$

$$\Delta E_k = E_k - E_p < 0. \quad (14)$$

В общем случае причиной возникновения электродной поляризации является различие в скоростях передачи электрических зарядов в металле, где ток мгновенно передается перемещением электронов, и на границе раздела фаз металл – электролит, где ток протекает за счет осуществления электрохимических реакций (окисления или восстановления), скорость которых относительно невелика.

Величина катодной поляризации во многом определяет свойства металлических покрытий, получаемых по реакции (12). Чем больше ΔE_k , тем более мелкокристаллическими, плотными, твердыми и износоустойчивыми получают металлопокрытия (см. подраздел 1.6); наблюдается более равномерное их распределение по толщине слоя.

Скорость любого гетерогенного процесса измеряется количеством частиц, переходящих из одной фазы в другую за единицу времени через единицу поверхности. Поскольку ионы несут электрический заряд, их направленное перемещение через границу раздела электрод – электролит создает электрический ток. Поэтому скорость электрохимического процесса (окисления или восстановления) выражают величинами плотности тока i_a, i_k (А/дм²).

Кривые, выражающие зависимость между плотностью тока (т. е. силой тока, приходящейся на единицу поверхности электрода) и электродным потенциалом или величиной поляризации электрода, называют *поляризационными кривыми*.

Из сказанного следует, что, рассматривая конкретную поляризационную кривую, можно судить о *скорости электрохимического процесса* (ордината поляризационной кривой) и характере металлического покрытия (ее абсцисса). Чем сильнее отличается потенциал катода от E_p при данных условиях электролиза, тем больше ΔE_k и, следовательно, лучше структурно-механические свойства металлопокрытий. Чем больший ток проходит через электрод при данном потенциале, тем больше скорость электрохимического процесса.

В свою очередь, плотность тока и ΔE_k определяются поляризуемостью электрода в электролите (т. е. наклоном поляризационной кривой к оси потенциалов). Как следует из сопоставления поляризационных кривых на рис. 1, с увеличением наклона поляризационной кривой относительно оси потенциалов уменьшается величина поляризации при данном значении тока (рис. 1, а), однако увеличивается ток, проходящий через систему при одинаковом смещении потенциала электрода от E_p (рис. 1, б).

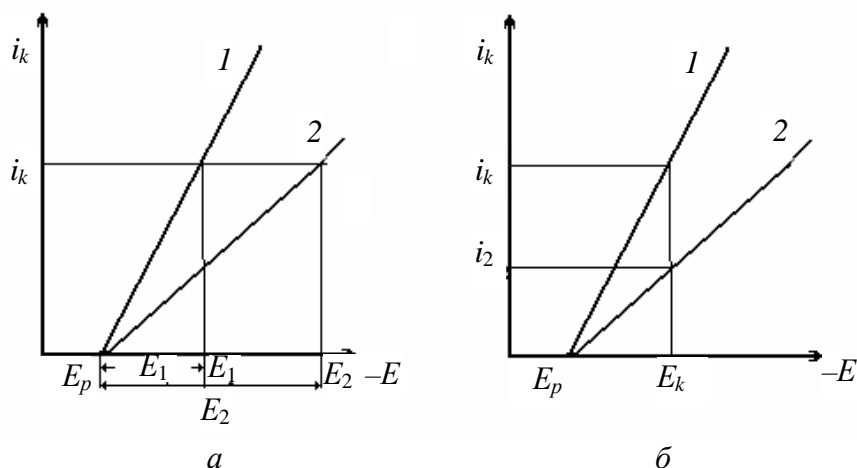


Рис. 1. Поляризационные кривые в области малых поляризаций:
 1 – незначительная поляризуемость электрода в электролите;
 2 – значительная поляризуемость электрода в электролите

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 18–24.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1979. – С. 279–298.
3. Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. – СПб.: Политехника, 1993. – С. 4–19.

1.3. Закон Фарадея. Выход металла по току

Объединенный закон Фарадея. Количество вещества, выделенного или растворенного на электродах, пропорционально количеству прошедшего через электролит электричества с коэффициентом пропорциональности, равным электрохимическому эквиваленту:

$$m_{\tau} = k \cdot Q = k \cdot Q \cdot \tau, \quad (15)$$

где m_{τ} – масса превращенного на электроде продукта, г; k – электрохимический эквивалент вещества, г/А·ч; Q – количество электричества, А·ч; τ – продолжительность электролиза, ч.

Количество электричества, необходимое для превращения на электроде одного моль-эквивалента любого вещества (A / n), есть величина постоянная. Она называется постоянной Фарадея (F) и составляет 96 500 Кл/моль, или 26,8 А·ч/моль.

Масса вещества, превращенная на электроде при пропускании через электрохимическую систему единицы количества электричества, называется *электрохимическим эквивалентом вещества* (k , г/А·ч):

$$k = \frac{A}{n \cdot F} = \frac{A}{26,8 \cdot n}, \quad (16)$$

где A – мольная масса вещества; n – количество электронов, участвующих в реакции.

Закон Фарадея принадлежит к числу наиболее точных законов природы. Однако на практике часто оказывается, что фактическое количество превращенного на электродах продукта (m_{ϕ}) не равно теоретическому (m_T). Причиной этого могут быть, например, совместное восстановление на катоде металла и водорода, неполное восстановление катионов, разряд ионов различной валентности и т. д. *Выходом по току* (ВТ) называется выраженное в процентах отношение количества фактически полученного на электроде продукта к его теоретическому количеству, рассчитанному по закону Фарадея,

$$\text{ВТ} = \frac{m_{\phi}}{m_T} \cdot 100 = \frac{m_{\phi}}{k \cdot I \cdot \tau} \cdot 100, \quad (17)$$

где I – сила тока, А.

Очевидно, что если на электроде одновременно осуществляется несколько электрохимических реакций, то выход по току металла $\text{ВТ}_M < 100\%$. Чем больше удельный вес побочных реакций, тем меньше выход по току основного продукта. На использовании закона Фарадея основан метод измерения количества прошедшего через электролит электричества – *кулонометрия*. Приборы, применяемые для этой цели, называются *кулонометрами*. Выход вещества по току в них всегда равен 100%, так как на электроде протекает только одна электрохимическая реакция.

При необходимости точного измерения ВТ_M в какой-либо системе исследуемый электролизер включают в электрическую схему последовательно с кулонометром. Расчет ВТ_M производят по формуле

$$\text{ВТ}_M = \frac{m_M \cdot k_K}{m_K \cdot k_M}, \quad (18)$$

где m_M , m_K – массы веществ, полученных в течение электролиза в исследуемом электролите и кулонометре соответственно, г; k_K , k_M – электрохимические эквиваленты этих веществ.

Как следует из уравнения (17),

$$m_{\phi} = k \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}$$

или

(19)

$$V = \frac{m_{\phi}}{\tau} = \frac{A \cdot I \cdot \text{ВТ}}{n \cdot F}$$

Таким образом, скорость электрохимического процесса (V) будет тем больше, чем больше величина поляризующего тока, больше выход по току и меньше число электронов, участвующих в реакции.

Для того чтобы рассчитать продолжительность электрохимического процесса или толщину электроосажденного металла, следует помнить, что:

$$m_{\phi} = h \cdot S \cdot \rho, \quad (20)$$

где h – толщина покрытия, см; S – площадь обрабатываемой поверхности, см²; ρ – плотность осаждаемого металла, г/см³.

Приравнивая уравнения (17) и (20) и зная, что $i_k = \frac{I}{S}$, получим

$$h = \frac{k \cdot i_k \cdot \tau \cdot \text{ВТ}}{10^4 \cdot \rho}. \quad (20a)$$

Если k выражен в г/А·ч, i_k – в А/дм², τ – в ч, ВТ – в %, ρ – в г/см³, h – в см.

Из уравнений (15) и (16) можно получить выражения для скорости электрохимического процесса, выраженной в единицах тока (если ВТ = 100%),

$$I = \frac{n \cdot F \cdot m}{A \cdot \tau}$$

или

(21)

$$i = \frac{n \cdot F \cdot m}{A \cdot \tau \cdot S}.$$

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 18–24.
2. Глинка Н. Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1979. – С. 279–298.
3. Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. – СПб.: Политехника, 1993. – С. 4–19.

1.4. Кинетика электродных процессов

Электродным процессом называется сумма всех изменений, происходящих во времени на поверхности электрода при потенциале, отличном от равновесного. Это сложный гетерогенный процесс, который можно представить в виде нескольких последовательных стадий. Для процесса катодного восстановления металла такими стадиями являются:

1) доставка гидратированных катионов металла из объема раствора в зону реакции – плотную часть двойного слоя.

Эта стадия осуществляется главным образом за счет диффузии, возникающей вследствие разности концентраций разряжающихся ионов в объеме раствора и у поверхности катода. У поверхности катода их концентрация меньше, так как катионы расходуются, участвуя в реакции восстановления (12);

2) собственно электрохимическая реакция восстановления. Ион, находящийся в зоне реакции, теряет гидратную оболочку и, присоединяя электроны от металлического электрода, превращается в атом;

3) Образование новой фазы. Вновь образованный атом находит свое место в кристаллической решетке осаждаемого металла.

Скорость любого многостадийного процесса определяется скоростью самой медленной его стадии. Поэтому чтобы увеличить скорость электродного процесса, необходимо установить, какая из его стадий тормозит (лимитирует) весь процесс в целом, и выявить закономерности, которым подчиняется скорость медленной стадии.

1.4.1. Диффузионная кинетика. Концентрационная поляризация. Если медленной стадией электродного процесса является доставка разряжающихся ионов в зону реакции или отвод от нее реакционных продуктов, то кинетику такого процесса называют *диффузионной*.

В отсутствие внешнего тока концентрация катионов металла во всем объеме раствора одинакова (C_0). В процессе электролиза скорость разряда катионов больше скорости доставки их к поверхности катода, поэтому концентрация катионов в прикатодном слое становится меньше, чем в объеме ($C_k < C_0$).

Смещение потенциала электрода от E_p под влиянием изменения концентрации разряжающихся частиц в приэлектродном слое, обу-

словленное замедленной диффузией этих частиц, называется *концентрационной поляризацией* ($\Delta E_{\text{конц}}$).

При концентрационной поляризации скорость катодного процесса (i_k) не может быть произвольно большой. Ее максимальная величина, так называемый предельный диффузионный ток (i_d , А/дм²), отвечает условию, при котором концентрация разряжающих ионов вблизи катода C_k становится равной нулю.

$$i_d = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot C_0}{10 \cdot \delta}, \quad (22)$$

где моль/л; D – коэффициент диффузии ионов, см²/с; C_0 – концентрация электролита, δ – толщина диффузионного слоя, т. е. расстояние, на котором происходит изменение концентраций от объемной (C_0) до поверхностной (C_k).

Уравнение концентрационной поляризации, выраженное через i_d , имеет следующий вид:

$$\Delta E_{\text{конц}} = E_k - E_p = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(1 - \frac{i_k}{i_d} \right). \quad (23)$$

Как видно из уравнения (23), если $i_k \approx i_d$, потенциал катода резко смещается в сторону отрицательных значений, и на катоде начинают восстанавливаться другие, более электроотрицательные частицы, присутствующие в электролите. Поэтому при $i_k \geq i_d$ снижается выход металла по току и ухудшается качество покрытия: оно становится рыхлым, губчатым. Вот почему осаждение металлов всегда ведут при $i_k \ll i_d$.

Как видно из уравнения (22), для увеличения скорости процесса в условиях диффузионной кинетики необходимо увеличить концентрацию разряжающихся частиц, повысить температуру раствора (т. е. увеличить диффузию частиц) и вести электролиз при интенсивном перемешивании электролита (в этом случае заметно снижается δ).

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 18–24.
2. Семина Е. В. Гальванотехника: Учеб. пособие. – М.: Моск. полигр. ин-т, 1983. – С. 5–6, 34–36.

1.4.2. Электрохимическая кинетика. Если наиболее медленной стадией электродного процесса является сама электрохимическая реакция (разряд или ионизация), то кинетику такого процесса называют *электрохимической*.

Смещение потенциала электрода от E_p обусловлено замедленностью протекания электрохимической реакции и называется *электрохимической поляризацией*.

Причиной малой скорости электрохимической реакции является ее высокая энергия активации:

$$i_k = K_1 \cdot C_1 \cdot e^{-\frac{E_k}{RT}}, \quad (24)$$

$$i_a = K_2 \cdot C_2 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (25)$$

где i_k, i_a – скорости катодной и анодной реакций, А/см²; K_1, K_2 – константы скоростей этих реакций; C_1, C_2 – концентрации разряжающихся частиц соответственно, моль/л; e – основание натурального логарифма; E_k, E_a – энергия активации электрохимических реакций, Дж /моль.

В свою очередь, энергия активации электрохимической реакции является функцией электродного потенциала

$$E_k = E_0 + \alpha \cdot n \cdot F \cdot E; \quad E_a = E_0 - (1 - \alpha) \cdot n \cdot F \cdot E, \quad (26)$$

где E_0 – часть энергии активации, не зависящая от потенциала; α – коэффициент перехода, отражающий степень влияния потенциала на величину энергии активации ($0 \leq \alpha \leq 1$).

Анализ уравнений (24), (25) и (26) свидетельствует о том, что для увеличения скорости процесса, протекающего в условиях электрохимической кинетики, необходимо увеличить концентрацию частиц, повысить температуру электролита, сместить потенциал в сторону электроотрицательных значений от E_p (в случае катодных процессов) и в положительном направлении от E_p (в случае анодных процессов).

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 24–27.

2. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1969. – С. 386–401.

3. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1975. – С. 419–427.

1.5. Перенапряжение при разряде ионов водорода

Перенапряжением водорода называют разность между потенциалом поляризованного катода, на котором происходит реакция восстановления ионов водорода, и равновесным потенциалом водородного электрода:

$$\eta_{\text{H}} = E_{\text{H}} - E_p. \quad (27)$$

Величина водородного перенапряжения зависит от материала катода, состава и концентрации электролита, температуры и плотности тока.

Катодное выделение водорода на таких металлах, как свинец, ртуть, цинк, олово происходит при очень высоком перенапряжении (1,2–1,6 В при $i_k = 1 \text{ А/см}^2$). На меди, железе и никеле при той же плотности тока перенапряжение водорода составляет 0,65–0,80 В. Наконец, на платине водород восстанавливается при потенциалах, близких к $E_{\text{p(H)}}$ ($\eta_{\text{H}} = 0,10\text{--}0,15 \text{ В}$).

Уменьшение кислотности электролита в интервале рН от 1 до 7 увеличивает η_{H} на 59 мВ на каждую единицу рН.

Добавление к электролиту поверхностно-активных анионов уменьшает η_{H} . Напротив, при наличии в растворе поверхностно-активных катионов водородное перенапряжение увеличивается.

Зависимость перенапряжения водорода от катодной плотности тока выражается уравнением Тафеля

$$\eta_{\text{H}} = a + b \cdot \lg i_k \quad (28)$$

где a и b – константы, не зависящие от плотности тока. Константа a численно равна величине водородного перенапряжения при $i_k = 1 \text{ А/см}^2$. Она зависит от материала катода, состава электролита и температуры. Константа $b = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F}$. При данной температуре ее величина определяется механизмом реакции восстановления водорода.

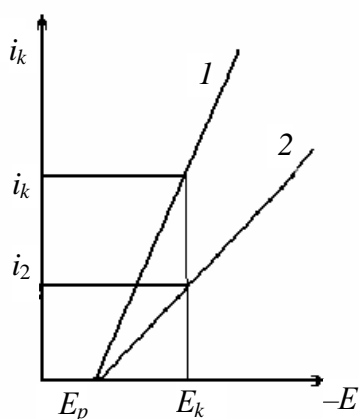


Рис. 2. Поляризационные кривые восстановления водорода на катодах:

1 – с малым водородным перенапряжением; 2 – с высоким водородным перенапряжением

водородного перенапряжения за счет изменения материала катода или (и) состава электролита позволит при заданном значении потенциалов увеличить скорость выделения водорода на катоде (рис. 2).

Если на катоде одновременно восстанавливаются металл и водород, то доля тока, приходящаяся на реакцию восстановления металла и, следовательно, его выход по току, будут определяться соотношением величин поляризации выделения металла и перенапряжения водорода.

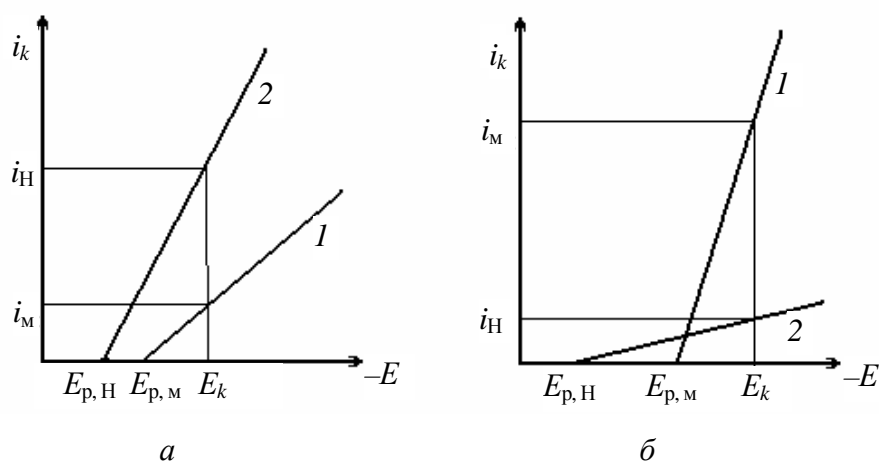


Рис. 3. Поляризационные кривые (схема) восстановления металла (1), водорода (2)

Большое влияние на η_H оказывает температура. При нагревании электролита перенапряжение водорода уменьшается (примерно на 2–4 мВ на каждый градус), а тафелевская константа b возрастает.

Явление перенапряжения при катодном восстановлении водорода имеет большое техническое значение, так как определяет скорость выделения водорода.

Если восстановление водорода является основной электрохимической реакцией (например, при электролизе воды), уменьшение

Если η_H на данном металле невелико, то при заданных условиях электролиза ($E_k = \text{const}$) на катоде будет преимущественно восстанавливаться водород ($i_m \ll i_H$) и выход металла по току $ВТ_m = \frac{i_m}{i_m + i_H}$ окажется сниженным (рис. 3, а).

Если η_H достаточно велико (рис. 3, б), то $i_H \ll i_m$, и металл будет восстанавливаться на катоде с выходом по току, близким к 100%.

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 24–29.
2. Скорчеллетти В. В. Теоретическая электрохимия. – Л.: Химия, 1969. – С. 419–436.
3. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высш. шк., 1975. – С. 419–442.

1.6. Рост металлического осадка в процессе электроосаждения металла. Влияние условий электролиза на структурно-механические свойства металлопокрытий

Процесс электрокристаллизации металла на катоде начинается с возникновения на нем объемного кристаллического зародыша (центра кристаллизации). Для образования такого зародыша необходимо затратить работу, связанную с отклонением электрохимической системы от равновесного состояния:

$$W = \frac{K}{(\Delta E_k)^2}. \quad (29)$$

Таким образом, условием возникновения новой фазы является смещение потенциала от E_p , т. е. катодная поляризация (ΔE_k).

Поверхность растущего кристалла энергетически неоднородна, т. е. на ней имеются участки, где достройка кристаллической решетки происходит труднее или легче. Начало роста новой грани сопровождается наибольшими затруднениями. Напротив, достройка грани путем многократного присоединения атомов в наиболее энергетически выгодных местах происходит с минимальными торможениями.

Важнейшие физико-механические свойства металлопокрытий (твердость, износоустойчивость, напряженность, пористость, хрупкость и др.) определяются особенностями их кристаллической структуры. С уменьшением размеров кристаллов металлические покрытия, как правило, получают более плотными, твердыми, износостойкими.

Структура электроосажденного металла зависит от соотношения скоростей возникновения центров кристаллизации (V_v) и роста кристаллов (V_p). Если $V_p \ll V_v$, покрытие получается плотным, компактным, мелкокристаллическим (осадки никеля, хрома). В противном случае оно характеризуется рыхлой, крупнозернистой структурой (осадки олова и сплава олово – свинец, полученные в электролитах, не содержащих ПАВ).

Теория электрокристаллизации устанавливает связь между величиной и структурой металлопокрытия:

$$V_v = B_1 \cdot \exp \left[-\frac{K_1}{(\Delta E_k)^2} \right]; \quad V_p = B_2 \cdot \exp \left[-\frac{K_2}{(\Delta E_k)^2} \right], \quad (30)$$

где B_1, B_2, K_1, K_2 – некоторые константы.

Как следует из (30), с увеличением ΔE_k скорость возникновения центров кристаллизации увеличивается значительно быстрее, чем скорость их роста, поэтому структура металлических покрытий становится более мелкокристаллической. Отсюда все факторы, позволяющие увеличить ΔE_k , способствующие улучшению структуры и физико-механических свойств металлопокрытий.

Катодную поляризацию можно увеличить, *снижая концентрацию разряжающихся ионов*. Это можно обеспечить либо разбавлением электролита водой, либо добавлением к нему солей щелочных или щелочно-земельных металлов, имеющих общий анион с солью осаждаемого металла (например, добавление Na_2SO_4 к сернокислому электролиту никелирования). Последний способ предпочтительнее, так как при разбавлении водой происходит заметное снижение электропроводности раствора.

Значительное увеличение ΔE_k наблюдается *при замене электролитов на основе простых солей металлов на комплексные*, а также введении в электролит некоторых ПАВ.

1.6.1. Плотность тока. Структура металлопокрытий зависит *от режима электролиза*.

Повышение плотности тока в большинстве случаев способствует образованию на катоде более мелкозернистых осадков металла. Это объясняется увеличением числа активных, одновременно растущих мест поверхности катода. Наиболее заметно влияет плотность тока на структуру осадка в электролитах с резко выраженной катодной поляризацией.

Однако повышать плотность тока беспредельно нельзя. При очень высоких значениях (близких к значениям предельного тока диффузии ионов) происходит образование рыхлых осадков в виде дендритов (рис. 4) на краях и других выступающих местах катода или сплошной губчатой массы по всей его поверхности. Такие осадки состоят из отдельных частиц, представляющих собой агрегаты кристаллов, непрочно связанных друг с другом и с покрываемой поверхностью. После выгрузки из электролита они легко отделяются от поверхности катода, а иногда (при длительном наращивании) осыпаются с катода на дно ванны во время электролиза.

Образование дендритов объясняется преимущественным ростом кристаллов на отдельных местах катода, на которых вследствие неравномерного распределения тока, особенно при малой катодной поляризации, устанавливается плотность тока, превышающая допустимый предел для данного электролита. В большинстве случаев такими местами являются ближайшие к аноду участки рельефного катода, а также края и ребра пластин, пики и т. д., возле которых из-за большой скорости разряда концентрация ионов резко уменьшается. При этом образующиеся кристаллы продолжают расти вдоль линий поступления разряжающихся ионов, в основном по направлению к аноду, и достигают иногда поверхности анода, вызывая короткие замыкания.

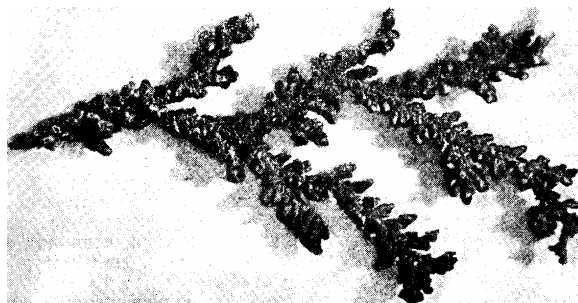


Рис. 4. Дендриты меди, снятые с катода

При очень высоких плотностях тока часто возникают и другие осложнения в катодном процессе: выделение водорода и резкое снижение выхода по току, образование гидроксидов вследствие обеднения раствора ионами водорода и подщелачивания среды. Накопление гидроокисей у катода, как указывалось выше, может привести к загрязнению ими катодного осадка, что обуславливает его хрупкость и образование в нем пустот и язвин. Поэтому плотность тока необходимо выбирать в соответствии с составом электролита, главным образом, с концентрациями соли выделяемого металла и ионов водорода в растворе, с температурой и условиями перемешивания электролита. Чем больше концентрация соли выделяемого металла, выше температура электролита и интенсивнее перемешивание, тем выше допустимая плотность тока. В некоторых случаях повышение плотности тока до известного предела способствует определенной ориентации кристаллов в осадке.

1.6.2. Температура электролита. Повышение температуры при прочих постоянных условиях (состав электролита и плотность тока), как правило, снижает катодную поляризацию, способствуя образованию более крупнозернистых осадков. В связи с этим допустимая плотность тока и, следовательно, скорость процесса при повышении температуры могут быть, соответственно, увеличены. Повышение же плотности тока, о чем было сказано выше, способствует уменьшению размеров кристаллов в осадке и, следовательно, как бы компенсирует обратное действие температуры на структуру. Кроме того, почти во всех электролитических процессах при повышении температуры электролита увеличивается выход металла по току (за исключением процесса хромирования), уменьшаются внутренние напряжения в осадках и их хрупкость, осадки получают более пластичными.

К повышению температуры во многих случаях прибегают с целью увеличения растворимости применяемых солей, повышения анодного выхода по току (предупреждается или устраняется пассивирование анодов), увеличения электропроводимости и уменьшения количества внедряющегося в электролитический осадок водорода. В некоторых случаях температура электролита влияет также и на ориентацию кристаллов в осадке. При увеличении температуры выше оптимальной совершенство текстуры снижается.

1.6.3. Перемешивание электролита. Перемешивание электролита очень часто применяют в электролитических ваннах с целью поддержания постоянной концентрации раствора у электродов и устранения концентрационной поляризации. Поэтому в ваннах с перемешиваемым электролитом можно получать плотные мелкозернистые гладкие осадки при более высоких плотностях тока с повышенным выходом металла по току. Чем выше предполагаемая плотность тока, тем интенсивнее должно быть перемешивание электролита.

При перемешивании электролита необходимо производить периодическую или непрерывную фильтрацию раствора для очистки его от загрязнений анодным (и донным) шламом, иначе качество осадка может сильно ухудшиться. Частицы шлама, находясь во взвешенном состоянии, попадают на катод, загрязняют осадок, вызывают образование на нем шишковатых наростов.

Перемешиваются растворы механическими мешалками, чаще сжатым воздухом, очищаемым перед подачей в ванну от масла и пыли в специальных фильтрах. Перемешивание сжатым воздухом можно применять в кислых медных, никелевых, цинковых и других ваннах, состав которых не меняется под действием кислорода и двуокиси углерода, содержащихся в воздухе. По этой причине использование сжатого воздуха непригодно для электролитов железнения и цианистых растворов.

В последнее время много внимания уделяется исследованию влияния ультразвука на катодный процесс электроосаждения металлов. В основном это влияние сводится к интенсивному перемешиванию электролита вблизи катода, что позволяет получать компактные осадки при очень высоких плотностях тока, когда без перемешивания или даже при перемешивании электролита другими способами образуются гидроксиды или губчатые осадки. Однако при очень большой интенсивности ультразвукового поля действие его не ограничивается только выравниванием концентрации ионов металла в прикатодном слое. В некоторых случаях под действием ультразвука в зависимости от интенсивности и частоты колебаний меняются условия адсорбции, пассивирования и т. д., что, соответственно, сказывается на структуре электролитических осадков.

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 41–54.
2. Семина Е. В. Гальванотехника: Учеб. пособие. – М.: Моск. полигр. ин-т, 1983. – С. 8–19.
3. Семина Е. В., Мастрюкова И. Г. Электрохимические процессы в полиграфии: Учеб. пособие. – М.: Моск. полигр. ин-т, 1983. – С. 58.
4. Кудрявцев Н. Т. Электролитическое покрытие металлами. – М.: Химия, 1979. – 352 с.

2. ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2.1. Электролитическое осаждение меди

Твердость медных покрытий невысока – 2,5–3,0 ГПа, но осадки меди пластичны, имеют низкие внутренние напряжения, не превышающие 10–50 МПа, и низкое удельное электросопротивление, равное $0,017 \cdot 10^{-3}$ мкОм·м (ниже только у серебра).

В полиграфическом производстве процесс электроосаждения меди используется в технологических схемах изготовления печатных форм, а именно при гальванопластическом изготовлении стереотипных печатных форм высокой печати, копий гравюр глубокой печати, штампов для тиснения на переплетах и словолитных матриц (дубликатов).

Электролиты меднения можно разделить на две основные группы: простые кислые и сложные комплексные.

Кислые электролиты (сернокислые, борфторидные и кремнийфторидные) просты по составу, устойчивы в работе и позволяют применять высокие плотности тока при сохранении выхода меди по току $\approx 100\%$. К их недостаткам относятся сравнительно крупнокристаллическая структура образующихся осадков меди и неравномерность распределения металла по толщине слоя меди на поверхности покрываемых изделий. Кроме того, вследствие электроположительного потенциала меди в кислых электролитах их не удастся использовать при меднении стали и других электроотрицательных металлов.

Такие электролиты меднения в простейшем случае состоят из двух компонентов: медной соли (CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, CuSiF_6) и соответствующей кислоты (H_2SO_4 , HBF_4 , H_2SiF_6). Последняя совмещает в себе целый ряд свойств, необходимых для успешного проведения процесса: предотвращает гидролиз ионов Cu^+ , способствует их окислению до Cu^{2+} , повышает электропроводность электролита и катодную поляризацию. Несмотря на высокую концентрацию кислоты в указанных электролитах, медь осаждается с выходом по току, близким к 100%. Это объясняется тем, что в рабочем интервале плотностей тока потенциал катода остается заметно положительнее потенциалов разряда ионов водорода.

Катодная поляризация в кислых электролитах меднения носит в основном концентрационный характер. Поэтому ее величина зависит от всех факторов, определяющих скорость диффузии ионов (см. пункт 1.4.1), и в частности, от концентрации ионов меди в электролите. Поскольку растворимость борфторидной и кремнийфторидной солей меди значительно выше, чем сернокислой, первые два электролита позволяют применять значительно более высокие плотности тока, чем сернокислые (8–15 А/дм² против 1–3 А/дм²). Однако высокая стоимость борфторидных и кремнийфторидных солей ограничивает их широкое использование в промышленности.

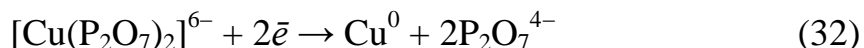
В комплексных (цианистых и пирофосфатных) электролитах вследствие слабой диссоциации комплексных анионов активность простых катионов меди весьма мала (константы нестойкости цианидных и пирофосфатных комплексов меди составляют соответственно 10^{-24} и 10^{-9}). Поэтому равновесный потенциал меди смещен в отрицательном направлении и при меднении в комплексных электролитах электроотрицательных металлов реакции контактного обмена (3) не происходит.

Значительная ΔE_k , характерная для комплексных электролитов меднения, а также снижение выхода меди по току при повышенных плотностях тока объясняют образование чрезвычайно мелкокристаллической структуры медных отложений и высокую рассеивающую способность (РС) комплексных электролитов.

К недостаткам комплексных электролитов относятся сложность состава, необходимость использования дефицитных солей, а также сравнительно невысокие рабочие плотности тока. Последнее обусловлено тем, что в комплексных электролитах разряд ионов меди, происходящий при отрицательных значениях потенциала, сопровождается побочной реакцией восстановления ионов водорода. С увеличением i_k доля тока, приходящаяся на побочную реакцию, возрастает и выход меди по току снижается.

В состав комплексных электролитов входит комплексная соль меди (KCu(CN)_2 , $\text{K}_6\text{Cu(P}_2\text{O}_7)_2$), соответствующая соль щелочного металла (KCN , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$), а также различные добавки, увеличивающие электропроводность и буферные свойства электролита, облегчающие растворение анодов, и т. д.

Значительная катодная поляризация, характерная для комплексных электролитов меднения, обусловлена замедленностью доставки и разряда на катоде комплексных анионов меди:



Катодная поляризация возрастает при уменьшении концентрации медной соли и увеличении концентрации свободного лиганда; она увеличивается с ростом плотности тока и при снижении температуры электролита. Рабочая плотность тока при электролизе определяется величиной катодной поляризации: с увеличением последней рабочая плотность тока должна быть снижена.

Литература

1. Семина Е. В. Гальванотехника: Учеб. пособие. – М.: Моск. полигр. ин-т, 1983. – С. 28–40, 58–59.
2. Прикладная электрохимия / Под ред. Н. Т. Кудрявцева. – М.: Химия, 1975. – С. 396–404.
3. Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. – СПб.: Политехника, 1993. – С. 115–122.

2.2. Электролитическое осаждение олова

В состав электролита для осаждения олова входят сернокислое олово, серная кислота и поверхностно-активные вещества (столярный клей с фенолом или креозолом). Серная кислота повышает устойчивость электролита, предохраняя ионы Sn^{2+} от окисления кислородом воздуха. Поверхностно-активные вещества также способствуют стабилизации электролита. Кроме того, адсорбируясь на катоде в виде плотной сплошной пленки, трудно проницаемой для ионов олова, они резко увеличивают катодную поляризацию. Повышенная ΔE_k обеспечивает получение плотных мелкокристаллических осадков олова.

Несмотря на то, что олово – электроотрицательный металл, а концентрация водородных ионов в электролите чрезвычайно высока,

выход металла по току составляет 95–98%. Преимущественный разряд ионов олова на катоде обусловлен высоким перенапряжением водорода на этом металле (см. подраздел 1.5).

2.3. Электролитическое осаждение хрома

Хромирование преследует две основные цели: придать красивый блестящий вид поверхности (защитно-декоративное хромирование) и повысить сопротивление механическому износу. Исходя из функционального назначения хромовых покрытий, применяют различные типы осадков или их сочетания.

В зависимости от соотношения температуры и плотности тока хромовые покрытия получают матово-серыми, блестящими или «молочными». Они различаются не только по внешнему виду, но и по своим физико-механическим характеристикам.

Матовые или серые покрытия формируются в холодных электролитах (до 45°C). Они имеют высокую твердость (9–12 ГПа), но низкую пластичность и износостойкость. Вследствие низких физико-механических свойств осадки практического значения не имеют.

Блестящие покрытия осаждаются при температуре 45–65°C и характеризуются высокой твердостью 7,5–11,0 ГПа. При толщине >1 мкм растрескиваются под действием внутренних напряжений, приобретая характерную пористость в виде сетки трещин. Количество площадок, образующихся на поверхности покрытия сеткой трещин, составляет от 1 до 4400 на 1 мм² в зависимости от условий электроосаждения.

Молочные покрытия формируются в горячих электролитах (60–75°C). Их свойства противоположны свойствам матового хрома. Это почти беспористые осадки с твердостью 4,5–6,0 ГПа, имеющие повышенную пластичность и износостойкость.

Защитно-декоративные покрытия бывают блестящие, матово-блестящие и цветные (черные). *Блестящие осадки* наносят на стальные детали, изделия из медных или цинковых сплавов. Хромовое покрытие толщиной 0,5–1,5 мкм по медному и никелевому подслою предотвращает коррозию основного металла, придавая поверхности красивый внешний вид. Блестящие осадки используются для отделки деталей

автомобилей, велосипедов, приборов и т. п. *Матово-блестящие осадки* представляют собой двухслойную систему, необходимую для обеспечения высокой защитной способности и износостойкости. Первый слой – матовый хром толщиной до 10 мкм, второй – блестящий толщиной 30–50% от общей толщины покрытия. Матово-блестящие осадки рекомендуются для отделки мерительного инструмента. *Цветные (черные) покрытия* наносятся из электролитов специального состава и применяются при изготовлении оптических приборов, зеркальных рефлекторов, медицинского инструмента, так как их светопоглощение достигает 96–97%.

Износостойкие и антифрикционные хромовые покрытия используются в инструментальном производстве. Большой практический эффект дает хромирование фильер для волочения металлов, штампов и матриц для изготовления изделий из резины, пластмасс, кожи, стекла. В этом случае хромовое покрытие не только обеспечивает износостойкость, но и предотвращает налипание прессуемых материалов на поверхность матриц. Износостойкие и антифрикционные покрытия бывают плотными и пористыми.

Плотные блестящие покрытия используются при изготовлении деталей и восстановлении размеров тех деталей, которые были в эксплуатации. Толщина осадков на мерительных и режущих инструментах от 3,0 до 20 мкм и 50–60 мкм при нанесении на матрицы, прессформы, шейки валов, червяки, поршневые пальцы и другие детали машин. В ремонтном производстве их толщина достигает 0,2–0,5 мм.

Пористые покрытия получают непосредственно при электролизе, чередуя электроосаждение и травление поверхности переменной полярности тока. Пористость бывает канальчатая (20–30) и точечная (700–900 площадок на мм²) и обеспечивается режимами формирования покрытий. Способность осадков удерживать масла в порах значительно повышает износостойкость цилиндров и гильз блоков цилиндров двигателей внутреннего сгорания, а также поршневых колец в условиях воздействия высоких рабочих температур. Толщина пористого хрома на вновь поставляемых деталях 0,04–0,07 мм. При восстановлении изношенных гильз цилиндров толщина может составлять 0,1–0,3 мм.

Наиболее износостойкие покрытия, как правило, получают при режимах электролиза, отвечающих границе областей осаждения блестящих и молочных покрытий.

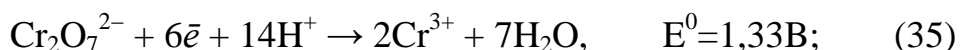
Расширение функциональных характеристик хромовых покрытий создается соосаждением других металлов. Молибден (до 1%) повышает износостойкость в 1,5–2,0 раза по сравнению с хромовым покрытием, превосходит его и по жаростойкости. Ванадий способствует повышению твердости, пластичности и блеска, повышает жаропрочность и коррозионную стойкость (за счет снижения пористости в 3–4 раза). Введение в сплав железа (5,0–5,5%) и никеля (0,5–1,0%) повышает жаростойкость и коррозионную стойкость.

Основным компонентом электролита хромирования является хромовый ангидрид, образующий при растворении в воде смесь полихромовых кислот (H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$).

Процесс катодного восстановления хрома до металла возможен только при наличии в электролите так называемых посторонних ионов SO_4^{2-} , SiF_6^{2-} или F^- . Наибольшее распространение в промышленности получили стандартные электролиты, содержащие SO_4^{2-} -ион в виде серной кислоты. Анионы SO_4^{2-} способствуют образованию адсорбированной на катоде хромат-сульфатной пленки, представляющей собой сложный комплекс из сульфат-ионов и хромовой кислоты. Этот комплекс способен восстанавливаться на катоде, поэтому считается, что осаждение металла является результатом восстановления анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, входящих в состав катодной пленки:



Одновременно с основной реакцией (34) на катоде идут два побочных процесса:

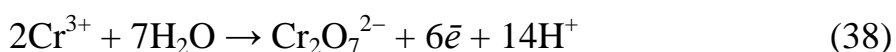
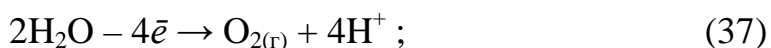


Из-за высокого электроотрицательного потенциала реакции восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до металла (–1,0 – (–1,1) В) и незначительного перенапряжения водорода на хrome большая часть тока при электролизе расходуется на побочную реакцию (36). Поэтому выход хрома по току очень мал (8–15%).

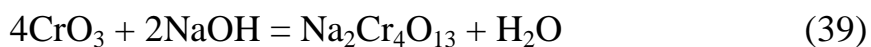
С ростом концентрации CrO_3 выход хрома по току несколько снижается. Зависимость выхода по току от концентрации серной кислоты проходит через максимум при содержании последней, равной 1% от веса CrO_3 . С увеличением плотности тока, а также

при снижении температуры доля тока, приходящаяся на реакцию (34), увеличивается, поэтому выход хрома по току возрастает. При низких катодных плотностях тока ($1\text{--}5\text{ А/дм}^2$) потенциал восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до металла не достигается, поэтому образование осадка на катоде не происходит, а ток расходуется на реакции (35) и (36).

При хромировании пользуются нерастворимыми анодами из свинца или его сплава с сурьмой. Анодный процесс заключается в выделении кислорода и частичном окислении трехвалентного хрома, образующегося по реакции (35):



Основными недостатками стандартных электролитов являются низкий выход металла по току, невозможность получения покрытий при малых плотностях тока, а также необычайно низкая РС электролита. Этих недостатков отчасти лишен холодный тетрахроматный электролит хромирования. Его основным компонентом является тетрахромат натрия, образующийся при взаимодействии едкого натрия с концентрированным раствором хромового ангидрида:



Обязательным компонентом электролита остается сульфат-ион, который вводят в ванну в виде серной кислоты. Электролиз ведут при комнатной температуре в широком диапазоне плотностей тока ($1\text{--}100\text{ А/дм}^2$). Возможность получения металлических покрытий при низких i_k ($1\text{--}5\text{ А/дм}^2$) объясняется тем, что при комнатной температуре образование адсорбированной на катоде хромат-сульфатной пленки, обеспечивающей реакцию (34), становится возможным уже при низких плотностях тока. Образование хромовых покрытий при низких i_k объясняет повышенную рассеивающую и кроющую способности тетрахроматного электролита.

Покрытия из тетрахроматного электролита получают матовыми, бархатисто-серыми. Они отличаются сравнительно невысокой твердостью, но очень хорошими гидрофильными свойствами. Выход хрома по току в тетрахроматном электролите составляет $30\text{--}35\%$.

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 217–261.
2. Семина Е. В. Электрохимические процессы в полиграфии. – М.: Моск. полигр. ин-т, 1985. – С. 21–37.
3. Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. – СПб.: Политехника, 1993. – С. 127–130.

2.4. Электролитическое осаждение никеля

В составы современных ванн никелирования, кроме солей основного металла, вводят добавки органического и неорганического происхождения для повышения растворимости анодов, кроющей способности электролитов, получения блестящих осадков, предупреждения питтингообразования и уменьшения пористости покрытий.

В зависимости от состава электролитов и режимов электролиза никелевые покрытия бывают *матовыми, блестящими* или *черными*.

Матовые покрытия получают из наиболее простых по составу электролитов. Твердость осадков находится в пределах 600–2600 МПа, внутренние напряжения сравнительно невелики и составляют 30–260 МПа.

Блестящие покрытия получают непосредственно в процессе электролиза за счет использования электролитов с добавками, в частности формалина, сахара и др. Для таких осадков характерны повышенная твердость (2000–5000 МПа) и износостойкость (коэффициент сухого трения по стали 0,11–0,12). В сравнении с матовыми блестящие имеют ряд недостатков: сильное наводороживание покрытия и покрываемого металла, большое количество в структуре примесей, обуславливающих охрупчивание осадков, повышенные внутренние напряжения (до 400 МПа), пониженную коррозионную стойкость. Коррозионную стойкость блестящих покрытий повышают, используя многослойные покрытия – биникель и триникель.

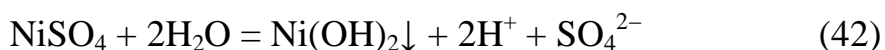
Осадки черного цвета используют в декоративных целях, а также для придания поверхности свето- и теплоотражающих свойств.

Процесс электроосаждения никеля сопровождается значительной катодной поляризацией, что обуславливает образование мелкокристаллических осадков.

Электроотрицательный потенциал никеля и незначительное перенапряжение водорода на нем объясняет то, что вместе с металлом на катоде всегда восстанавливается водород:



Соотношение скоростей реакций (40) и (41) и, следовательно, выход никеля по току определяется кислотностью электролита. С уменьшением концентрации ионов водорода скорость реакции (41) уменьшается и выход по току растет. Однако некоторое количество ионов водорода в электролите необходимо для обеспечения хорошего качества покрытия. При $\text{pH} \geq 6,6\text{--}6,8$ качество никелевого покрытия резко ухудшается из-за включений в него частиц гидроокисей, образующихся вследствие гидролиза никелевой соли



Таким образом, кислотность никелевого электролита должна лежать в достаточно узком интервале значений ($\text{pH} = 5,0\text{--}5,5$), обеспечивающих получение доброкачественных покрытий при высоком (95–98%) выходе металла по току.

Анодное растворение никеля сопровождается значительной поляризацией, приводящей при повышенных плотностях тока к полной пассивации никелевых анодов. На пассивном аноде происходит процесс выделения кислорода, сопровождающийся быстрым подкислением электролита



Таким образом, пассивация никелевых анодов в процессе электролиза обуславливает снижение катодного выхода металла по току из-за увеличения скорости побочной реакции восстановления водорода (41).

Катодная плотность тока при никелировании является функцией pH и температуры электролита. Чем выше кислотность и температура раствора, тем больше может быть рабочая плотность тока. Такая зависимость объясняется влиянием указанных параметров на соотношение разряда ионов никеля (40) и водорода (41). Максимально допустимая плотность тока при никелировании ограничена ухудшением качества покрытия из-за включения в него нерастворимых частиц гидроокиси

никеля (42). С увеличением катодной плотности тока скорость восстановления ионов водорода также возрастает, поэтому рН гидратообразования вблизи поверхности катода достигается быстрее. Вот почему в слабокислых электролитах ($\text{pH} = 5,5$) допустимая плотность тока не превышает $1,0\text{--}1,3 \text{ А/дм}^2$, тогда как в сильнокислых ($\text{pH} = 1,3\text{--}2,0$), в которых образование гидроокисей затруднено, осадки хорошего качества получаются даже при $i_k = 5,0\text{--}10 \text{ А/дм}^2$. При нагревании электролита разряд ионов никеля облегчается в большей степени, чем разряд ионов водорода. Это позволяет повысить рабочую i_k , не опасаясь образования вблизи катода частиц гидроокисей и основных солей никеля.

Никелевые покрытия, полученные из сернокислых электролитов, отличаются высокими внутренними напряжениями ($3000\text{--}4000 \text{ кг/см}^2$). Поэтому при изготовлении гальваностереотипов с никелевым очком, когда металл осаждают на тонкую пленку проводящего слоя, целесообразно использовать сульфаминовые электролиты никелирования, позволяющие снизить напряженность никелевых покрытий до $300\text{--}400 \text{ кг/см}^2$. В состав таких электролитов входят никелевая соль сульфаминовой кислоты $\text{Ni}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$, борная кислота, хлориды натрия или никеля и ПАВ (сахарин). Напряженность никелевых покрытий снижается при увеличении концентрации ПАВ, нагревании электролита и уменьшении катодной плотности тока.

Процесс никелирования цинковых клише осложнен значительной разницей в величине стандартных потенциалов цинка и никеля (см. табл. 1). Поэтому при погружении клише в электролит никелирования обычного состава цинк растворяется, на его поверхности образуется порошкообразный слой никеля, отрицательно влияющий на качество печатной формы.

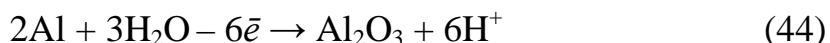
Для затруднения реакции контактного обмена при никелировании клише пользуются разбавленными по ионам никеля электролитами, в которые дополнительно вводят лимонную кислоту, связывающую ионы никеля в прочные комплексы, а также сульфаты щелочных или щелочно-земельных металлов. Такие изменения в составе электролита позволяют значительно сместить потенциал разряда никеля в сторону электроотрицательных значений. Цинковые клише заведывают в электролит под током и ведут электролиз без нагревания при максимально возможных плотностях тока.

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 163–197, 204–216.
2. Семина Е. В. Электрохимия в полиграфических процессах: Учеб. пособие. – М.: Моск. полигр. ин-т, 1985. – С. 3–20.
3. Ильин В. Л. Краткий справочник гальванотехника. – СПб.: Политехника, 1993. – С. 122–127.

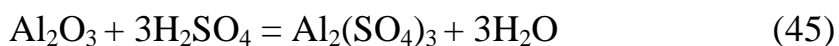
2.5. Анодная обработка (оксидирование) алюминия

Процесс оксидирования осуществляют в растворе серной кислоты (20%). Анодом служит офсетная алюминиевая пластина, катодом – листовой свинец. При электролизе на алюминиевом аноде происходит окисление воды с образованием атомарного кислорода. Результат взаимодействия последнего с металлом анода – образование на его поверхности пленки Al_2O_3 , являющейся основой для пробельных элементов офсетной формы,



Образующаяся в начальный период электролиза тонкая плотная беспористая пленка называется «*барьерным*» *слоем*. Это практически безводный оксид, характеризующийся высоким электрическим сопротивлением.

Помимо реакции электрохимического образования Al_2O_3 (44), при электролизе имеет место химическое растворение оксидной пленки в электролите



В результате этой реакции в пленке образуется большое количество пор, стенки которых сильно гидратированы. Электролит, проникая в поры пленки, продолжает взаимодействовать с наружной поверхностью барьерного слоя. Благодаря этому последний непрерывно растворяется и тотчас возникает вновь, все время продвигаясь вглубь металла так, что его толщина сохраняется практически постоянной во времени. Толщина же внешнего пористого слоя в ходе электролиза непрерывно возрастает.

Толщина оксидной пленки определяется соотношением скоростей реакций (44) и (45). Скорость реакции (44), как и любой

электрохимической реакции, является функцией плотности тока. Скорость химической реакции (45) увеличивается с повышением температуры и концентрации электролита. Высокое электросопротивление оксидной пленки обуславливает выделение джоулева тепла в процессе электролиза и, следовательно, повышение температуры раствора вблизи оксидируемой поверхности. Поэтому в ходе процесса скорость реакции (45) постепенно возрастает, а рост толщины оксидной пленки замедляется. Когда скорости реакций (44) и (45) уравниваются, толщина оксидной пленки достигает своего максимального, «предельного» значения. После этого дальнейший электролиз уже не имеет смысла: толщина слоя Al_2O_3 может только уменьшиться за счет интенсивного растравливания его поверхности в электролите.

Процесс оксидирования алюминия можно вести переменным током. Преимущество этого способа состоит в том, что оксидируемые пластины навешивают в гальваническую ванну на обе штанги, увеличивая таким образом ее загрузку. Однако получаемые оксидные пленки отличаются пониженным качеством: они более тонкие, пористые.

К свойствам оксидных пленок, имеющим значение для офсетных печатных форм, следует отнести микропористость, твердость и сопротивление механическому износу. Эти свойства определяются концентрацией электролита и режимом электролиза. При повышении температуры и концентрации электролита уменьшается толщина, однако увеличивается пористость оксидного слоя. Последняя увеличивается также при увеличении продолжительности электролиза. С ростом анодной плотности тока уменьшается количество пор, но увеличивается их диаметр и емкость. Твердость оксидной пленки определяется ее пористостью: с увеличением последней твердость понижается. Износоустойчивость оксидных пленок не находится в какой-либо определенной зависимости от их твердости, она возрастает с ростом толщины Al_2O_3 .

Литература

1. Гиндлин В. К. Гальванотехника в полиграфии. – М.: Книга, 1965. – С. 270–272.
2. Семина Е. В. Электрохимия в полиграфических процессах: Учеб. пособие. – М.: Моск. полигр. ин-т, 1985. – С. 38–47.
3. Ильин В. А. Краткий справочник гальванотехника. – СПб.: Политехника, 1993. – С. 197–202.

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА ПО КУРСУ «ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

По курсу «Прикладная электрохимия» студенты выполняют одну контрольную работу, которая содержит восемь заданий: четыре теоретических вопроса и четыре задачи. Номера контрольных заданий соответствуют шифру зачетной книжки студента. Так, если номер зачетной книжки заканчивается на цифру 1 (1791), то студент в контрольной работе отвечает на вопросы под номерами 1, 11, 21, 31 и решает задачи под номерами 1, 11, 21, 31. Если код зачетки заканчивается на цифру 6 (1796), то студент отвечает на вопросы под номерами 6, 16, 26, 36 и решает задачи под номерами 6, 16, 26, 36 и т. д.

Задания к контрольной работе

1. Что называется электрохимическим рядом напряжений? По какому принципу он построен? Можно ли контактно вытеснить никель из раствора сульфата никеля металлами: серебром, медью, цинком, железом? Приведите соответствующие пояснения и уравнения реакций.

2. Какой электрохимический процесс называется электролизом? Протекает ли он самопроизвольно? Что собой представляют катодные и анодные процессы с точки зрения окислительно-восстановительных процессов? Как протекает электролиз сульфата никеля (водный раствор соли) на угольных электродах? Как изменится природа анодного процесса, если электроды заменить на никелевые?

3. При какой поляризации (электрохимической или концентрационной) скорость катодного процесса зависит от толщины приэлектродного слоя? Какое влияние оказывает перемешивание на толщину приэлектродного слоя? Как перемешивание сказывается на величине катодной поляризации?

4. Что такое предельная плотность тока? Как влияет температура, концентрация разряжающихся ионов и перемешивание на величину предельной плотности тока?

5. Дайте определение предельной плотности тока. Как она графически изображается на поляризационной кривой? Дайте пример, связанный с катодным осаждением меди и с анодным растворением никеля.

6. Что такое выход металла по току? Как он рассчитывается? Как изменится выход по току меди, если процесс получения медного осадка сопровождается реакцией неполного восстановления ионов Cu^{2+} до ионов Cu^{+} ?

7. Какие катодные процессы возможны при электрохимическом осаждении металлов? Какие из них снижают выход по току металла?

8. Какие анодные процессы возможны при электролизе водных растворов солей? Какие из них снижают анодный выход по току? Приведите примеры.

9. Что такое анодная пассивность металла, и каковы ее причины? Какое значение имеет это явление при электрохимическом никелировании?

10. Как объяснить положительное влияние катодной поляризации на качество металлического покрытия? Какие факторы, увеличивая поляризацию, способствуют получению мелкокристаллических плотных осадков? В качестве примера возьмите процесс меднения.

11. Объясните, почему снижение температуры и введение ПАВ способствует образованию мелкокристаллических катодных осадков? Приведите примеры.

12. Объясните, почему повышение температуры и концентрации разряжающегося катиона в растворе огрубляет структуру металлического осадка. Приведите примеры.

13. Какие условия (состав электролита, температура, катодная плотность тока, перемешивание) необходимы для получения гальванических осадков хорошего качества? В качестве примера возьмите электролит меднения.

14. От каких факторов зависит величина перенапряжения водорода? Объясните на примере процесса никелирования, как плотность тока и температура изменяют величину перенапряжения водорода и как это сказывается на выходе по току никеля.

15. Как связаны между собой величина перенапряжения водорода и скорость его восстановления на катоде? Как изменится при данной плотности тока скорость восстановления водорода, если цинковый катод заменить никелевым?

16. Как влияет pH раствора на величину перенапряжения водорода? Почему при никелировании с ростом pH увеличивается ВТ?

17. Опишите катодное восстановление металлов. Какие условия необходимы для возникновения новой фазы на поверхности катода? Как происходит рост кристаллических зародышей? От каких факторов зависит структура металлических покрытий?

18. Как влияет присутствие ПАВ на величину катодной поляризации и на структурно-механические свойства гальванических осадков? Какие существуют теории, объясняющие влияние ПАВ на величину катодной поляризации? Приведите примеры влияния ПАВ на качество гальванопокрытий.

19. Как влияет природа электролита на величину катодной поляризации и на качество гальванических покрытий? Приведите примеры.

20. Как влияет режим электролиза (плотность тока, температура, перемешивание) на структуру гальванопокрытия? Какие существуют методы интенсификации процесса?

21. Объясните разницу в свойствах барьерного и пористого слоя пленки, образованной при оксидировании алюминия. Как происходит рост барьерного слоя?

22. От каких факторов зависит скорость химического растворения оксидной пленки на алюминии и скорость ее образования? Что такое «предельная» толщина пленки?

23. Запишите электродные процессы при оксидировании алюминия постоянным током. Чем объясняется изменение клеммового напряжения в процессе электролиза?

24. Как изменяется во времени толщина оксидной пленки на алюминии при оксидировании? От каких факторов зависит качество полученной пленки (толщина и пористость)?

25. Запишите электродные процессы в электролитах хромирования следующего состава: а) $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; б) $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при потенциалах катода меньше $-1,45 \text{ В}$.

26. Опишите ход поляризационной кривой в стандартном электролите хромирования. Что нужно предпринять, чтобы при тех плотностях катодного тока, при которых в стандартном электролите при 40°C выход хрома по току равнялся нулю, стало бы возможным получение хромового покрытия?

27. Какую природу имеет предельный ток при хромировании? Сравните, какие последствия влечет за собой наступление режима «предельного» тока при хромировании и при меднении.

28. Как влияет повышение температуры на образование катодной пленки при хромировании, и как это сказывается на величине выхода хрома по току?

29. Как объяснить крайне низкий выход металла по току при хромировании? Каковы положительные и отрицательные последствия увеличения концентрации CrO_3 в электролите хромирования?

30. Как влияет концентрация серной кислоты на выход хрома по току? Какова оптимальная концентрация сульфат-иона в электролите хромирования с содержанием CrO_3 350 г/л? Каковы последствия несоблюдения оптимального соотношения в концентрациях хромового ангидрида и сульфат-иона?

31. Какова природа катодной поляризации в процессе меднения из сернокислых электролитов? Как величина катодной поляризации отражается на качестве получаемого покрытия? Как надо изменить состав электролита, чтобы увеличить катодную поляризацию и улучшить качество медного покрытия?

32. Какова роль серной кислоты в процессе меднения из сернокислых электролитов? Почему нельзя произвольно уменьшать и увеличивать содержание кислоты в электролите?

33. Чем объясняется существование верхней и нижней границы pH при никелировании?

34. Почему процесс меднения из сернокислых электролитов в рабочих режимах не сопровождается выделением водорода? При каких условиях восстановление водорода на катоде становится возможным?

35. Как концентрация ионов меди влияет на выход меди по току в сернокислых электролитах? Какие факторы при работе электролизера могут изменять концентрацию ионов?

36. Объясните, каковы положительные и отрицательные последствия введения принудительного перемешивания при меднении из сернокислого электролита.

37. Каково влияние pH электролита никелирования на структурные характеристики осадка?

38. Какие факторы влияют на величину предельной плотности тока при меднении из сернокислых электролитов?

39. Какое влияние оказывает температура и плотность тока на выход никеля по току?

40. Как нужно изменить состав электролита и плотность катодного тока для интенсификации процесса никелирования?

Задачи

1. Определите, сравнивая равновесные потенциалы возможных реакций, будут ли они сопровождаться выделением водорода при $\text{pH} = 2$: а) меднение ($\text{CuSO}_4 - 150 \text{ г/л}$); б) оловянирование ($\text{SnSO}_4 - 80 \text{ г/л}$); в) никелирование ($\text{NiSO}_4 - 100 \text{ г/л}$).

2. Рассчитайте равновесный потенциал водорода при pH , равном нулю и пяти. Сопоставьте величины равновесных потенциалов водорода с равновесным потенциалом никеля в 1 М растворе NiSO_4 . Каковы катодные процессы при никелировании, если $\text{pH} = 0$ и $\text{pH} = 5$ (плотности тока невысокие)?

3. Какой из катионов легче всего восстанавливается на катоде: Sn^{2+} , Fe^{2+} , Hg^{2+} , K^+ при 1 М концентрации каждого из них? Дайте пояснение к ответу.

4. Рассчитайте, будет ли одновременно с никелем восстанавливаться водород. Состав ванны для никелирования: 1 М раствора сульфата никеля, $\text{pH} = 6$.

5. Рассчитайте, будет ли катодное восстановление никеля сопровождаться выделением водорода, если в электролите содержится $140 \text{ г/л NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{pH} = 3$.

6. В каком порядке должны катодно восстанавливаться ионы, находящиеся в растворе в 1 М концентрациях: Mg^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , H^+ , Zn^{2+} ?

7. Какова величина катодной поляризации при никелировании, если при плотности тока 2 А/дм^2 потенциал катода равен $-0,5 \text{ В}$? Концентрация сульфата никеля, входящего в состав электролита, равна 152 г/л .

8. Рассчитайте равновесный потенциал меди в сернокислом электролите, если молярная концентрация сульфата меди $0,5 \text{ М}$, и в комплексном электролите, если молярная концентрация ионов меди равна 10^{-11} М .

9. Какова величина катодной поляризации при никелировании, если при плотности тока 2 А/дм^2 потенциал катода равен $-0,7 \text{ В}$? Концентрация сульфата никеля, входящего в состав электролита, равна 200 г/л .

10. В каком порядке должны катодно восстанавливаться ионы, находящиеся в растворе в следующих концентрациях: $\text{Cu}^{2+} - 0,5 \text{ М}$; $\text{Ni}^{2+} - 1 \text{ М}$; $\text{H}^+ - 10^{-5} \text{ М}$; $\text{Ag}^+ - 10^{-4} \text{ М}$?

11. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: CuCl_2 , NiCl_2 , MgCl_2 ; анод: а) графит; б) Cu .

12. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: NiSO_4 , Na_2SO_4 , NaCl , $\text{pH} = 5$; анод: а) графит; б) Ni .

13. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: CuSO_4 , H_2SO_4 , $\text{pH} = 3$; анод: а) Ni ; б) Pt ; в) Cu .

14. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: CoSO_4 , NiSO_4 , Na_2SO_4 , H_2SO_4 ; $\text{pH} = 2$; анод – нержавеющая сталь.

15. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: Na_2CO_3 , NaOH , Na_2SiO_3 ; $\text{pH} = 12$; анод – графит. Как изменятся электродные процессы при введении в раствор NiSO_4 ?

16. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: NiSO_4 , Na_2SO_4 , H_3BO_3 при а) $\text{pH} = 2$; б) $\text{pH} = 6$; анод – Ni .

17. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: CuCl_2 , NaCl , NiSO_4 , HCl ; $\text{pH} = 1$; анод – нержавеющая сталь.

18. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: ZnSO_4 , H_2SO_4 при а) $\text{pH} = 2$; б) $\text{pH} = 4$; анод – свинец.

19. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: CuCl_2 , HCl ; $\text{pH} = 2$; анод: а) Cu ; б) Ni ; в) графит.

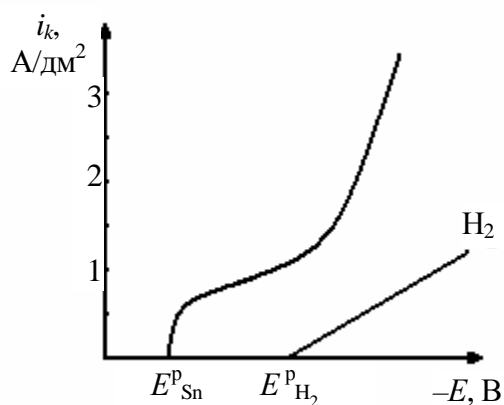


Рис. 5

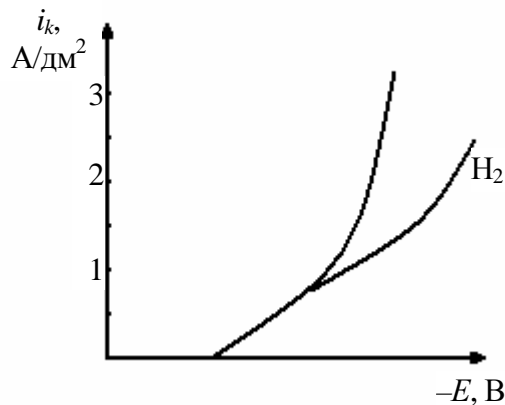


Рис. 6

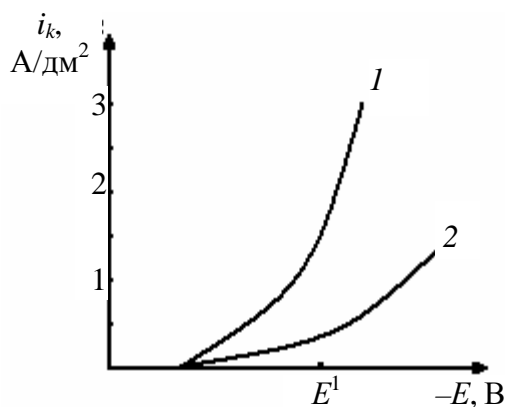


Рис. 7

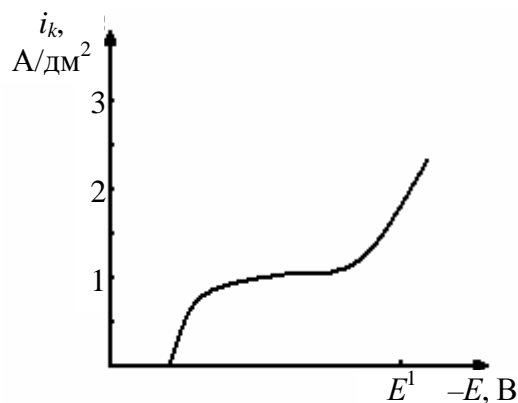


Рис. 8

20. Составьте схему электролиза в электролите, содержащем: NaOH, Na₂CO₃, Na₃PO₄; pH = 12; анод – нержавеющая сталь.

21. Определите выход по току олова в сульфатном электролите оловянирования при $i_k = 1 \text{ A/дм}^2$ по имеющимся кривым выделения водорода на олове и суммарной поляризационной кривой. По 2–3 точкам проведите парциальную кривую выделения олова (рис. 5).

22. Рассчитайте ВТ цинка при $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$, если имеется суммарная поляризационная кривая, а также кривая, характеризующая процесс выделения водорода на цинке в данных условиях (рис. 6).

23. Рассчитайте скорость восстановления меди (г/дм²·ч) из раствора сульфата меди при потенциале катода, равном E^1 (рис. 7):

- а) в отсутствие ПАВ – кривая 1;
- б) в присутствии ПАВ – кривая 2.

24. Рассчитайте скорость восстановления меди и водорода (г/дм²·ч) при потенциале катода, равном E^1 (рис. 8), $\tau = 40$ мин.

25. При какой плотности катодного тока станет возможной реакция восстановления водорода? Оцените приблизительно ВТ металла при плотности тока 1 А/дм². Ответ поясните (рис. 9).

26. Какова скорость растворения никелевого анода (г/дм²·ч) при потенциале 0,00 В (рис. 10)?

27. Какой величины достигает катодная поляризация при скорости осаждения никеля, равной 2,9 г/дм²·ч (рис. 11)?

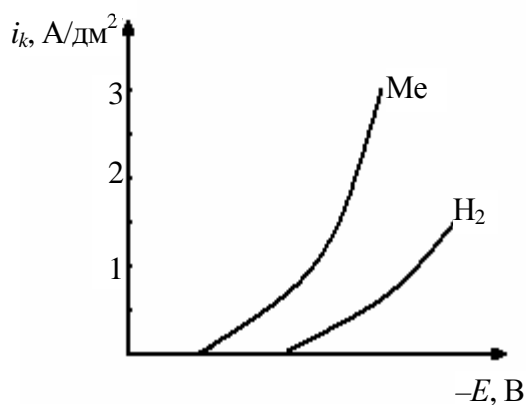


Рис. 9

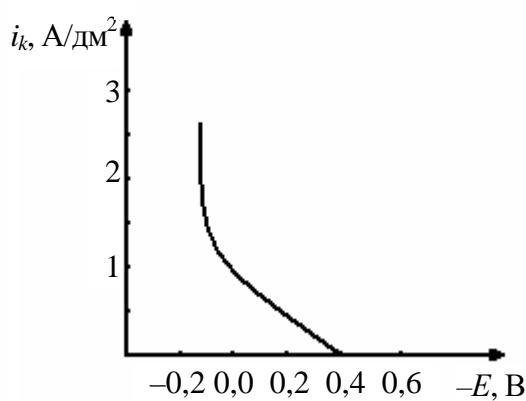


Рис. 10

28. Во сколько раз возрастает величина поляризации при увеличении плотности тока: а) от 1 до 2 А/дм²; б) от 2 до 3 А/дм² для поляризационной кривой 1 и 2? Как изменяется в каждом из указанных случаев поляризуемость с ростом $i_{\text{кат}}$ (рис. 12)?

29. Рассчитайте массу никеля, выделившегося при $i_k = 2$ А/дм² и $S_k = 1,2$ дм² (рис. 13), $\tau = 30$ мин.

30. При каком расположении парциальных кривых двух совместно протекающих процессов выход по току металла будет выше при плотности тока на электроде i_k (рис. 14, 15)?

31. После 1 ч 40 мин катодного осаждения свинца из борфтористоводородного электролита при плотности тока 3 А/дм² на деталь с поверхностью 1,2 дм² осадилось 14,7 г свинца. Рассчитайте выход по току и среднюю толщину покрытия.

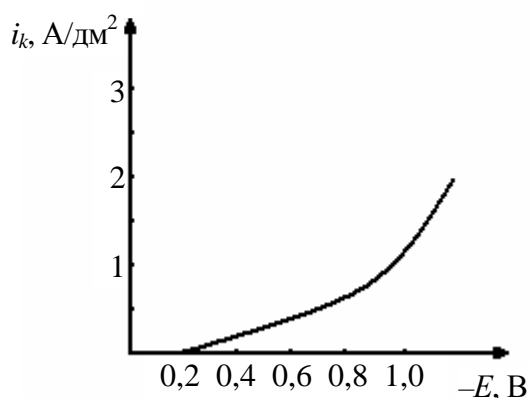


Рис. 11

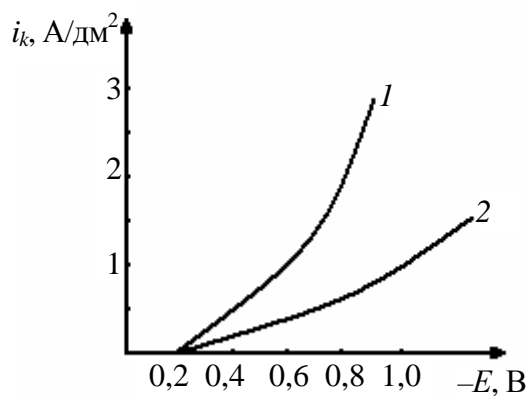


Рис. 12

32. Никелирование детали шло в течение 22 мин при плотности тока $1,0 \text{ А/дм}^2$ и выходом по току 95%. Какое количество никеля получили на детали, площадь поверхности которой $2,7 \text{ дм}^2$? Какова средняя толщина покрытия ($\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ г/см}^3$)?

33. При помощи медного кулонометра был определен выход по току никеля в электролите никелирования, он был равен 95%, вес осадка меди в кулонометре составил 0,342 г. Рассчитайте среднюю толщину покрытия, если катодная пластина имела размеры $30 \times 60 \text{ мм}$ и покрывалась с двух сторон ($\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \text{ г/см}^3$).

34. При силе тока 12 А за 30 мин на катоде площадью $2,3 \text{ дм}^2$ было получено 6,7 г металлической меди. Рассчитайте выход по току меди и скорость осаждения (мкм/мин), $\rho_{\text{Cu}} = 8,9 \text{ г/см}^3$.

35. Какова толщина медного покрытия, полученного на пластине площадью 2 дм^2 , при силе тока 4 А в течение 15 мин из цианистого электролита? $\eta = 98\%$, $\rho_{\text{Cu}} = 8,9 \text{ г/см}^3$.

36. За 30 мин анодирования алюминиевой детали при плотности тока $1,2 \text{ А/дм}^2$ получена оксидная пленка Al_2O_3 толщиной 6 мкм с пористостью 14%. Плотность Al_2O_3 (беспористого) $3,85 \text{ г/см}^3$, $\rho_{\text{пор}} = \rho_{\text{беспорAl}_2\text{O}_3} (1 - \Pi)$. Рассчитайте выход по току при оксидировании.

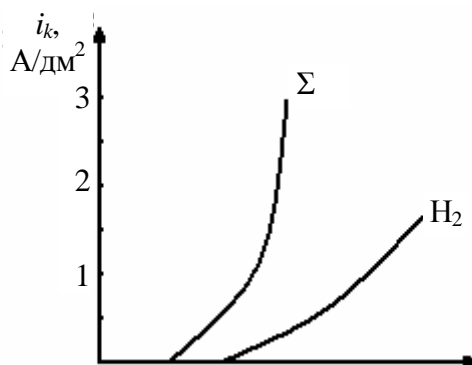


Рис. 13

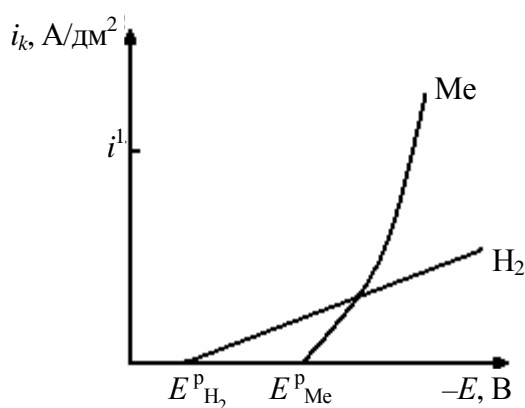


Рис. 14

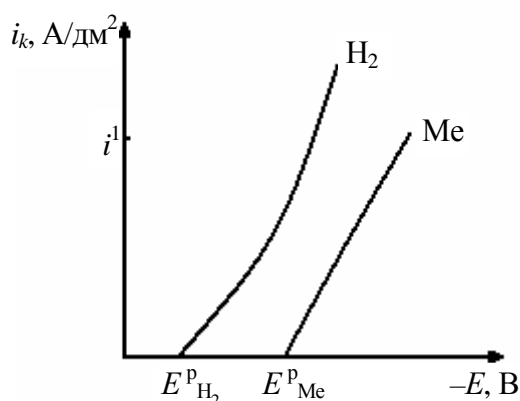


Рис. 15

37. За 22,5 мин анодного травления стальных деталей при плотности тока $2,0 \text{ А/дм}^2$ (перед покрытием толстым слоем никеля) с поверхности деталей снят слой стали толщиной 6 мкм. Какая доля анодного тока израсходована на электрохимическое растворение стали? Расчет вести на образование Fe^{3+} .

38. Какова степень окисления иона олова, если при катодном восстановлении его на электроде за 1 ч получено 9,963 г металла? Электролиз вели при силе тока 5 А, выход по току равнялся 90%.

39. Последовательно с лабораторной ванной цинкования, залитой цианистым электролитом, включен медный кулонометр. За 20 мин цинкуемая деталь с рабочей поверхностью $S = 1,4 \text{ дм}^2$ увеличилась в массе на $m_{\text{Zn}} = 1,82 \text{ г}$, за это же время на катоде медного кулонометра выделилось 2,10 г меди. Рассчитайте: а) выход по току для цинка; б) среднюю толщину цинкового покрытия; в) среднюю катодную плотность тока в ванне цинкования, $\rho_{\text{Zn}} = 7,13 \text{ г/см}^3$.

40. Определите продолжительность электрохимического осаждения слоя меди толщиной 25 мкм из: а) медно-цианистых ванн при плотности тока $i = 3,0 \text{ А/дм}^2$ и ВТ = 75%; б) из сернокислых ванн при $i = 3,0 \text{ А/дм}^2$ и ВТ = 99%.

Примеры решения типовых задач

Задача 1. Рассчитайте равновесный потенциал медного электрода, погруженного в сернокислый раствор с $C_{\text{CuSO}_4} = 50 \text{ г/л}$. Какова величина поляризации при потенциале медного катода 0,1 В?

Решение:

Равновесный потенциал медного электрода определяем по уравнению Нернста

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^p = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg C_{\text{Cu}^{2+}},$$

где $C_{\text{Cu}^{2+}}$ – концентрация ионов Cu^{2+} , моль/л;

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{50}{M_{\text{CuSO}_4}} = \frac{50}{159,5} = 0,31 \text{ моль/л};$$

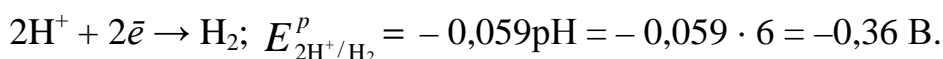
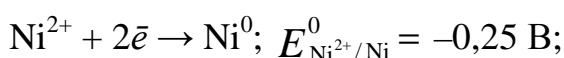
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^p = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,31 = 0,32 \text{ В.}$$

Величина поляризации $\eta_k = E_k - E_p = 0,1 - 0,32 = -0,22 \text{ В.}$

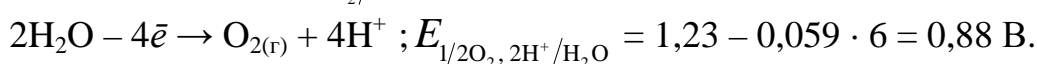
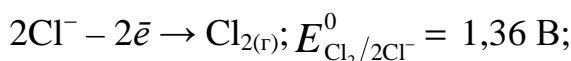
Задача 2. Составить схему электролиза раствора хлорида никеля с использованием угольных электродов, pH = 6.

Решение: $\text{NiCl}_2 \leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{Cl}^-$

Восстановление: $\text{K}^{(-)}$



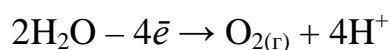
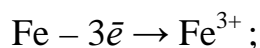
Окисление: $\text{A}^{(+)}$



На катоде происходит совместное осаждение Ni и выделение H_2 . На аноде выделяется Cl_2 , несмотря на значения потенциалов, так как перенапряжение выделения Cl_2 меньше, чем O_2 .

Задача 3. За 10 мин анодного травления стальных деталей при плотности тока $1,5 \text{ А/дм}^2$ с поверхности деталей снят слой стали толщиной 2 мкм. Какая доля анодного тока израсходована на электролитическое растворение стали? Расчет вести на образование трехвалентного железа. Химическим растворением стали пренебречь.

Анодные реакции: $\text{A}^{(+)}$



Массу растворившегося железа определяем по закону Фарадея:

$$m_{\text{Fe}} = k_{\text{Fe}} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ} = k_{\text{Fe}} \cdot i \cdot S \cdot \tau \cdot \text{ВТ},$$

так как $m_{\text{Fe}} = \rho \cdot S \cdot h$, то $h = \frac{k_{\text{Fe}} \cdot I \cdot \tau \cdot \text{ВТ}}{\rho}$.

$$\text{Доля анодного тока: ВТ} = \frac{h \cdot \rho}{k_{\text{Fe}} \cdot i \cdot \tau}$$

При подстановке в уравнение соответствующих значений и с учетом $k_{\text{Fe}} = \frac{55,85}{3 \cdot 26,8} = 0,695 \text{ г/А} \cdot \text{ч}$ и $\rho_{\text{Fe}} = 7,8 \text{ г/см}^3$ получаем

$$\text{ВТ} = \frac{2 \cdot 10^{-6} \cdot 7,8 \cdot 10^6}{0,695 \cdot 1,5 \cdot 10^2 \cdot 10/60} = 0,898, \text{ или } 89,78\%.$$



Задача 4. Рассчитайте скорость восстановления никеля и водорода ($\text{г/дм}^2 \cdot \text{ч}$) при потенциале катода, равном $-0,35 \text{ В}$.

Из поляризационных кривых определяем, что при $E_k = -0,35 \text{ В}$ $i_{d_{\text{Ni}}} = 1,8 \text{ А/дм}^2$, $i_{\text{H}_2} = 1,2 \text{ А/дм}^2$ ($i_{\Sigma} = 3 \text{ А/дм}^2$).

$$\text{ВТ}_{\text{Ni}} = \frac{1,8}{3} = 0,6 \cdot 100\% = 60\%;$$

$$\text{ВТ}_{\text{H}_2} = 100 - 60 = 40\%.$$

Скорости восстановления Ni и H_2 равны

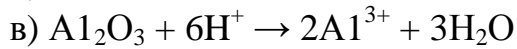
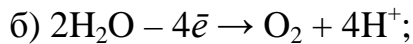
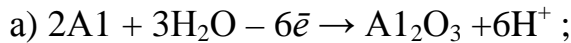
$$V_{\text{Ni}} = k_{\text{Ni}} \cdot i_{\text{Ni}} \cdot \text{ВТ}_{\text{Ni}} = \frac{58,7}{2 \cdot 26,8} \cdot 1,8 \cdot 0,6 = 1,18 \text{ г/дм}^2 \cdot \text{ч}$$

$$V_{\text{H}_2} = k_{\text{H}_2} \cdot i_{\text{H}_2} \cdot \text{ВТ}_{\text{H}_2} = \frac{2}{2 \cdot 26,8} \cdot 1,2 \cdot 0,4 = 0,018 \text{ г/дм}^2 \cdot \text{ч}.$$

Задача 5. В ходе анодного оксидирования алюминиевой детали с поверхностью $S = 1,22 \text{ дм}^2$ выделилось $V_k = 10,5 \text{ мл}$ кислорода (объем приведен к нормальным условиям). Средняя толщина h полученного оксидного слоя Al_2O_3 7 мкм , пористость $\Pi = 12\%$. Плотность тока анодирования $i_a = 1,4 \text{ А/дм}^2$, время процесса $\tau = 25 \text{ мин}$. Определите распределение анодного тока на: а) образование оксидной пленки на алюминии; б) выделение O_2 ; в) переход алюминия в раствор. Плотность $\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,85 \text{ г/см}^3$.

Решение:

Анодные реакции при оксидировании алюминия:



Находим электрохимические эквиваленты отдельных компонентов:

$$k_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{n \cdot F} = \frac{101,94}{6 \cdot 26,8} = 0,634 \text{ г/А}\cdot\text{ч};$$

$$k_{\text{O}_2} = \frac{V_M}{n \cdot F} = \frac{22400}{4 \cdot 26,8} = 209 \text{ мл/А}\cdot\text{ч}.$$

Общее количество электричества, протекшее при оксидировании детали, равно

$$Q = i \cdot S \cdot \tau = 1,4 \cdot 1,22 \cdot 25 / 60 = 0,712 \text{ А}\cdot\text{ч}.$$

Масса полученного оксидного покрытия

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = S \cdot h \cdot \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (1 - \Pi) = 122 \cdot 7 \cdot 10^{-4} \cdot 3,85 \cdot (1 - 0,12) = 0,29 \text{ г}.$$

Или

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = k_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot Q \cdot \text{ВТ}_{\text{Al}_2\text{O}_3}.$$

Доля тока на каждый из процессов:

$$\text{ВТ}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{k_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot Q} = \frac{0,29}{0,634 \cdot 0,712} = 0,642, \text{ или } 64,2\%;$$

$$\text{ВТ}_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{k_{\text{O}_2} \cdot Q} = \frac{10,2}{209 \cdot 0,712} = 0,071, \text{ или } 7,1\%;$$

$$\text{ВТ}_{\text{раств Al}_2\text{O}_3} = 1 - 0,642 - 0,071 = 0,287, \text{ или } 28,7\%.$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Программа дисциплины	4
1. Теоретические основы электрохимии	8
1.1. Равновесные электрохимические системы. Двойной электрический слой	8
1.2. Электродная поляризация	13
1.3. Закон Фарадея. Выход металла по току	15
1.4. Кинетика электродных процессов	17
1.5. Перенапряжение при разряде ионов водорода	21
1.6. Рост металлического осадка в процессе электроосаждения металла. Влияние условий электролиза на структурно-механические свойства металлопокрытий ...	23
2. Технология электрохимических процессов	29
2.1. Электролитическое осаждение меди	29
2.2. Электролитическое осаждение олова	31
2.3. Электролитическое осаждение хрома	32
2.4. Электролитическое осаждение никеля	36
2.5. Анодная обработка (оксидирование) алюминия	39
Контрольная работа по курсу «Прикладная электрохимия»	41
Задания к контрольной работе	41
Задачи	45
Примеры решения типовых задач	50

Учебное издание

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Учебно-методическое пособие

Составители: **Капица** Марина Сергеевна
Иванова Наталья Петровна

Редактор *Ю. А. Ирхина*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*

Подписано в печать 04.05.2006. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,2. Уч.-изд. л. 3,4.
Тираж 90 экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13.
ЛП № 02330/0056739 от 22.01.2004.